

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 11 d, 3/16

C 11 d, 9/36

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

23 e, 2

10

11

# Offenlegungsschrift 2 338 468

21

Aktenzeichen: P 23 38 468.1

22

Anmeldetag: 28. Juli 1973

43

Offenlegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 1. August 1972

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 35877-72

54

Bezeichnung: Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit regeltem Schaumverhalten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Procter & Gamble European Technical Center, Strombeek-Bever (Belgien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur. Hoeppener, A.;  
Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,  
6230 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Bartolotta, Giuseppe; Oude, Nicolaas Tieme de;  
Günkel, Alfred Alexander; Brüssel

DT 2 338 468

NACHGEFICHT

RECHTSANWÄLTE  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL  
ALFRED HOEPFNER  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF  
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

18. September 1973

2338468

623 FRANKFURT AM MAIN-HÖCHST  
ADELONSTRASSE 58

Unsere Nr. 18 804

The Procter & Gamble European Technical Center  
Strombeek-Bever / Belgien

Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit geregelterm Schaum-  
verhalten

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Wasch- und Reinigungsmittelmischungen, die als wesentlichen Bestandteil ein lagerstabiles, das Schaumverhalten regelndes Mittel auf Silikonbasis enthalten. Der Begriff der "Stabilität" soll dahingehend verstanden werden, daß das Silikon geschützt wird und daß seine Fähigkeit zur Unterdrückung oder Regelung des Schaumprofiles eines detergierend wirkenden, oberflächenaktiven Mittels aufrechterhalten oder gefördert wird. Im breitesten Sinne bezieht sich die vorliegende Erfindung insbesondere auf Wasch- und Reinigungsmittelmischungen, die eine detergierende, oberflächenaktive Komponente und ein das

409807/1046

Schaumverhalten regelndes Mittel auf Silikonbasis, das innerhalb einer Schutzmatrix getrennt oder isoliert von dem detergierenden, oberflächenaktiven Mittel vorliegt, enthalten.

Bei vielen industriellen und im Haushalt erfolgenden Reinigungsvorgängen, bei denen wässrige Lösungen zur Anwendung gelangen, wird eine übermäßige Schaumbildung in hohem Maße als störend betrachtet. Zahlreiche bekannte Wasch- und Reinigungsmittelmischungen sind stark schäumende Produkte; bei Verwendung derartiger Mischungen in Waschmaschinen und insbesondere in automatischen Geschirrspülmaschinen schäumen sie überreichlich, was zur Folge haben kann, daß aus den Maschinen Schaum überfließt. Bei Waschmaschinen mit liegender Trommel vermindert übermäßiger Schaum außerdem die Waschwirkung durch Beeinträchtigung des freien Falles der Wäschestücke. Ein übermäßiges Schäumen oder überfließender Schaum können Maschinenschäden zur Folge haben oder dazu führen, daß vom Benutzer zur Vermeidung übermäßiger Schaumentwicklung weniger Waschmittel verwendet wird, als zur Erzielung einer guten Reinigung wünschenswert ist. Andererseits wird von Benutzern von Waschmitteln für eine Handwäsche, die üblicherweise bei niedrigeren Temperaturen vorgenommen wird, meistens erwartet, daß eine bestimmte Schaummenge vorliegt, zumindest so lange, bis die Waschmittellösung so sehr mit Schmutz beladen ist, daß sie keine weitere Reinigungswirkung mehr entfaltet. Für manche Anwendungsgebiete, beispielsweise für automatisches Geschirrspülen, wäre somit eine möglichst geringe Schaumbildung wünschenswert; für eine Handwäsche von feinen Geweben, bei der geringere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Waschmittels gestellt werden, ist eine mäßige Schaumentwicklung geeignet; bei den sogenannten Hochleistungswaschmittelmischungen zum Waschen von stark verschmutzten Geweben wird hingegen eine reichliche, jedoch nicht übermäßige Schaumentwicklung allgemein erwartet. Die Anpassung oder Regelung des Schaumprofils einer Wasch- und Reinigungsmittelmischung für diese unterschiedlichen Anwendungsgebiete stellt

somit ein Aufgabe hinsichtlich der technischen Formulierung dar.

Es ist bekannt, daß die Schaumbildung vieler bekannter Wasch- und Reinigungsmittelmischungen durch Einverleibung von Schaumunterdrückern, wie beispielsweise langkettigen Fettsäuren, langkettigen Fettalkoholen, Estern und/oder Äthern solcher langkettiger Fettsäuren und -alkoholen, Fettsäureaminen und -amiden in die Mischungen geregelt wird. Viele dieser Schaumunterdrücker scheinen die Eigenschaften der Weißgradaufrechterhaltung der Wasch- und Reinigungsmittelmischungen negativ zu beeinflussen, die meisten dieser Schaumunterdrücker sind <sup>nur</sup> bei niedrigen Temperaturen nützlich und wirksam. Außerdem sind viele dieser bekannten Stoffe gegen Wasserhärte empfindlich; einige können wegen ihrer Wechselwirkung mit Waschzusätzen nicht benutzt werden, und einige wirken nachteilig auf den Schmutz ein oder sind unter alkalischen Bedingungen unwirksam.

Viele Silikone sind als hochwirksame schaumregelnde Mittel weithin bekannt und deren Verwendung wird für diesen Zweck empfohlen. So bezieht sich beispielsweise die US-PS Nr. 3,455,839 auf Zusammensetzungen und Verfahren zum Entschäumen von wässrigen Lösungen durch Zusatz geringer Mengen an Polydimethylsiloxanflüssigkeiten.

Auch Gemische eines Silikons mit silanierter Kieselsäure, wie sie beispielsweise in der DT-OS Nr. 2 124 526 beschrieben sind, stellen brauchbare schaumregelnde Silikone dar.

Die DT-OS Nr. 2 232 262 bezieht sich auf schaumregelnde Mittel auf Silikonbasis, die mit einem Organopolysiloxan oberflächlich überzogenes Natriumtripolyphosphat enthalten.

Obwohl Silikonentschäumer und schaumregelnde Mittel seit vielen Jahren bekannt sind, konnten derartige Stoffe bisher

409807/1046

nicht mit Erfolg in eine Wasch- und Reinigungsmittelmischung einverleibt werden. Kennzeichnenderweise werden die Silikone erst benützt, nachdem bereits die Wasch- und Reinigungsmittelmischung dem wässrigen Reinigungsbad zugesetzt worden ist. Diese Vorgangsweise ist natürlich unerwünscht und nicht stets ausführbar, weil der Benützer nicht darauf eingestellt ist, derartige Stoffe getrennt einer Gewebewaschflotte oder einem automatischen Geschirrspüler zuzusetzen. Es würde daher vorteilhaft sein, eine Wasch- und Reinigungsmittelmischung zu schaffen, die einen stabilen Silikonschaumregler als integrierenden Bestandteil enthält.

Es wurden bereits verschiedene Maßnahmen für die Verwendung von Silikonen in Kombination mit Wasch- und Reinigungsmittelmischungen vorgeschlagen. So könnte beispielsweise erwartet werden, daß derartige Materialien einfach auf eine Wasch- und Reinigungsmittelmischung aufgesprüht oder in anderer Weise zugemischt werden könnten, um die gewünschte Schaumregelung zu ergeben. Auf experimentellem Wege wurde jedoch festgestellt, daß das einfache Vermischen eines Silikons mit einer Wasch- und Reinigungsmittelmischung keine zufriedenstellende Maßnahme darstellt, um eine schaumregelnde Wirkung zu ergeben. Während solche Silikon enthaltende Mischungen zu Beginn ein geregeltes Schaumverhalten aufweisen, wird die Schaumregelungseigenschaft des Silikons während der Lagerung der Mischung, selbst bei verhältnismäßig kurzen Lagerzeiten, sehr beträchtlich vermindert, oder geht sogar verloren. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche unternommen, die Silikone in den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zu stabilisieren oder zu schützen, beispielsweise durch Sorption an einem Trägermaterial (vgl. hierzu die oben erwähnte DT-OS Nr. 2 232 262). Bei Versuchen hat sich jedoch ergeben, daß eine Adsorption eines Silikons an einem porösen Trägermaterial keine Wasch- und Reinigungsmittelmischungen ergibt, die nach einer Lagerung eine wesentliche schaumregelnde Wirkung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß das Problem mit der Formulierung stabiler, in geregeltem Ausmaße schäumender Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit einem Gehalt an Silikonen von einer Wechselwirkung zwischen der detergierend wirkenden, oberflächenaktiven Komponente derartiger Mischungen mit dem Silikonschaumregler herrührt. Obgleich der genaue Reaktionsmechanismus nicht bekannt ist, dürfte es bei der Lagerung zu einer Wechselwirkung der oberflächenaktiven Komponente mit dem Silikon kommen, das dadurch wasserdispergierbar wird. Beim Vermischen der Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit Wasser wird das Silikon in der gesamten wässrigen Lauge dispergiert, an Stelle an die Luft/Wasser-Grenzfläche zu wandern. Dementsprechend kann das Silikon seine erwünschte schaumregelnde Wirkung nicht ausüben.

Nachdem einmal das Problem der bisher unerwarteten Wechselwirkung des detergierend wirkenden Materials mit dem Silikon bei der Lagerung bekanntgeworden war, wurde nun gefunden, daß durch ein Trennen oder Isolieren des Silikonmaterials von dem erwähnten detergierend wirkenden Stoff Wasch- und Reinigungsmittelmischungen geschaffen werden können, die selbst nach langer Lagerung ein geregeltes Schaumverhalten aufweisen.

Die Erfindung zielt somit auf die Schaffung von Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit einem geregelten Schaumverhalten ab. Unter "geregeltem Schaumverhalten" soll hierbei eine Schaumhöhe verstanden werden, die für eine Mischung für eine automatische Geschirrspülmaschine im wesentlichen Null ist und im Falle von Produkten für die Hand- und Maschinwäsche innerhalb eines breiten Temperaturbereiches eine niedrige bis mittlere Höhe annimmt.

Ein weiteres Ziel liegt in der Schaffung von Zusammensetzungen und Verfahren zur Einverleibung von schaumregelnden Mitteln auf Silikonbasis in detergierend wirkende Zusammensetzungen, so daß selbst nach langer Lagerung eine wirksame

409807/1046

Schaumregelung erhalten wird.

Die vorliegende Erfindung umfaßt somit Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit einem geregelten Schaumverhalten, die

- (1) eine schaumunterdrückende Menge einer stabilen Schaumregelungskomponente, die zur Verwendung in einer Wasch- und Reinigungsmittelmischung besonders angepaßt ist und ein Silikon-Schaumregelungsmittel enthält, das in einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, im wesentlichen nicht oberflächenaktiven und für ein Detergens undurchdringbaren Träger lösbar einverleibt ist, und
- (2) eine anionische, nichtionische, zwitterionische, ampholytische oder kationische Detergenswirkstoffkomponente

enthalten.

Die schaumregelnde Komponente auf Silikonbasis der erfindungsgemäßen Mischungen wird in diesen in einer "schaumunterdrückenden Menge" verwendet. Unter diesem Ausdruck soll verstanden werden, daß derjenige, der die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen formuliert, eine solche Menge an dieser Komponente auswählen kann, die das Schäumen im gewünschten Ausmaß regelt. Für die Verwendung in automatischen Geschirrspülmaschinen ist beispielsweise eine Schaumhöhe von Null wünschenswert; demgemäß wird verhältnismäßig mehr an Schaumregler verwendet werden. Für das Geschirrwaschen von Hand wird hingegen etwas weniger Schaumregler verwendet werden. Die Menge an Schaumregler wird auch in Abhängigkeit von der ausgewählten Detergenskomponente variieren. So wird beispielsweise bei stark schäumenden, oberflächenaktiven Mitteln verhältnismäßig mehr an dem Schaumregler verwendet, um die gewünschte Schaumregelung zu erzielen, als bei Verwendung

von schwach schäumenden Detergentien in den erfindungsgemäßen Mischungen.

Die erfindungsgemäß vorliegende schaumregelnde Komponente auf Silikonbasis enthält ein Silikon-Schaumregelungsmittel der nachstehend näher beschriebenen Art, das im wesentlichen von der Detergenskomponente der Mischung isoliert ist. Diese "Isolierung" wird dadurch erreicht, daß das Silikonmittel in eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Trägermatrix einverleibt wird. Die Matrix selbst muß natürlich ein im wesentlichen nicht oberflächenaktives Material sein, das seinerseits nicht mit dem Silikonmittel in der vorstehend beschriebenen Weise in Wechselwirkung tritt. Außerdem muß der Träger im wesentlichen undurchdringbar sein für die Detergenskomponente der Wasch- und Reinigungsmittelmischung, um eine solche unerwünschte Silikon/Detergens-Wechselwirkung zu verhindern. So genügt beispielsweise eine einfache Adsorption des Silikonmittels auf und in eine poröse Trägermatrix nicht, um Wechselwirkungen mit der Detergenskomponente bei der Lagerung zu vermeiden. Nur wenn das Silikon im wesentlichen vollständig von dem Detergens isoliert ist, werden stabile Mischungen erhalten.

Die Trägermatrix darf auch keine anderen oberflächenaktiven Mittel als das Silikon enthalten. In der GB-PS Nr. 892,787 wird beispielsweise vorgeschlagen, eingekapselte Silikonentschäumer durch Einkapseln eines Silikons in einem filmbildenden Material herzustellen. Dieses Patent lehrt, daß oberflächenaktive Mittel direkt und innig mit dem Silikon und dem Einkapselungsmaterial zu einer homogenen Dispersion vermischt werden können, die dann zu Granulaten sprühgetrocknet werden kann. Derartige oberflächenaktive Mittel enthaltende Granulate werden jedoch zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht in Betracht gezogen, weil durch den innigen Kontakt des Silikons mit dem oberflächenaktiven Mittel innerhalb der Granulate im Verlaufe der Lagerung vor dem Gebrauch Stabilitätsprobleme verursacht werden. Dement-

409807/1046



sprechend müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Trägermaterialien frei von oberflächenaktiven Mitteln sein.

Die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen der vorliegenden Erfindung enthalten zwei wesentliche Komponenten, nämlich die Schaumregelungskomponente auf Silikonbasis und die Detergentskomponente. Zur Schaffung einer stabilen Mischung, die selbst nach einer Lagerung eine gute Schaumregelung aufweist, ist es erforderlich, die Silikonkomponente von der Detergentskomponente in der nachstehend beschriebenen Weise zu trennen oder zu isolieren.

Die in den Mischungen gemäß der Erfindung enthaltenen einzelnen Komponenten werden wie folgt näher beschrieben:

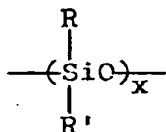
#### Schaumregelungskomponente.

Die Schaumregelungskomponente der Mischungen gemäß der Erfindung enthalten ein Silikon-Schaumregelungsmittel, das in einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, im wesentlichen nicht oberflächenaktiven und für das Detergens undurchdringlichen Träger einverleibt ist. Das Trägermaterial enthält in seinem Inneren praktisch die Gesamtmenge des Silikon-Schaumregelungsmittels und isoliert dieses in wirksamer Weise, d.h. hält es außer Kontakt, von bzw. mit der Detergentskomponente der erfindungsgemäßen Mischungen. Das Trägermaterial wird derart ausgewählt, daß bei Zugabe von Wasser die Trägermatrix sich auflöst oder dispergiert und dabei das darin einverlebte Silikonmaterial freisetzt, so daß dieses seine schaumregelnde Wirkung entfalten kann.

Die in den Mischungen gemäß der Erfindung als Schaumregelungsmittel verwendeten Silikonmaterialien können alkylierte Polysiloxanmaterialien verschiedener Art sein, die entweder allein oder in Kombination mit verschiedenen festen Materialien, beispielsweise mit Siliziumdioxidaerogelen und -xerogelen oder verschiedenartigen hydrophoben Siliziumdioxidsorten, eingesetzt werden können. In der industriellen

409807/1046

Praxis ist die Bezeichnung "Silikon" zu einem allgemeinen oder Gattungsbegriff geworden, der eine ganze Reihe von Polymeren von verhältnismäßig hohem Molekulargewicht umfaßt, wobei die Polymeren Siloxaneinheiten und verschiedenartige Kohlenwasserstoffgruppen enthalten. Im allgemeinen können die Silikon-Schaumregler als Siloxane beschrieben werden, die die allgemeine Struktur



aufweisen, worin

x einen Wert von etwa 20 bis etwa 2000 aufweist, und R und R' jeweils für Alkyl- oder Arylgruppen, insbesondere für Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl und Phenyl, stehen.

Die Polydimethylsiloxane (R und R' bedeuten Methyl) mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 200 bis etwa 200.000 und darüber, sind alle als Schaumregelungsmittel geeignet. Solche Silikonmaterialien sind im Handel unter der Handelsbezeichnung Silicone 200 Fluids von der Firma Dow Corning Corporation erhältlich.

Zusätzlich zeigen auch andere Silikonmaterialien, in denen die Seitenkettengruppen R und R' Alkyl, Aryl oder gemischte Alkyl- und Aryl-Kohlenwasserstoffgruppen bedeuten, brauchbare Schaumregelungseigenschaften. Diese Materialien können leicht durch Hydrolyse der entsprechenden Alkyl-, Aryl- oder gemischt Alkylaryl-Silikondichloride mit Wasser in an sich bekannter Weise erhalten werden. Als spezielle Beispiele für derartige Silikon-Schaumregelungsmittel, die sich zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen eignen, können beispielsweise die folgenden Verbindungen erwähnt werden: Diäthylpolysiloxane; Dipropylpolysiloxane; Dibutylpolysiloxane; Methyläthylpolysiloxane; Phenylmethylpolysiloxane u.dgl.. Die Dimethylpoly-

409807/1046

siloxane sind zur Verwendung in den Mischungen gemäß der Erfindung zufolge ihrer niedrigen Gestehungskosten und leichten Zugänglichkeit besonders geeignet.

Eine zweite Art von Silikon-Schaumregelungsmitteln, die zur Verwendung in den Mischungen gemäß der Erfindung geeignet sind, umfaßt ein Gemisch eines alkylierten Siloxans der vorstehend beschriebenen Art mit festem Siliziumdioxid. Solche Gemische aus Silikon und Kieselsäure können durch Fixieren des Silikons an der Oberfläche der Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) hergestellt werden, beispielsweise nach der katalytischen Reaktion gemäß der US-PS Nr. 3,235,509. Auf diese Weise hergestellte Schaumregelungsmittel aus Gemischen von Silikon und Kieselsäure enthalten das Silikon und die Kieselsäure vorzugsweise in einem Silikon/Kieselsäure-Verhältnis von 19 : 1 bis 1 : 2, insbesondere von 10 : 1 bis 1 : 1. Die Kieselsäure kann chemisch und/oder physikalisch an das Silikon in einer Menge gebunden sein, die vorzugsweise etwa 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Silikon, beträgt. Die Teilchengröße der in solchen Kieselsäure/Silikon-Schaumregelungsmitteln verwendeten Kieselsäure soll vorzugsweise nicht über 100 Millimikron, vorzugsweise von 10 bis 20 Millimikron, liegen und die spezifische Oberfläche der Kieselsäure soll über etwa  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  betragen.

Nach einer anderen Vorgangsweise können Schaumregelungsmittel, die ein Silikon und Kieselsäure enthalten, auch durch Vermischen einer Silikonflüssigkeit der vorstehend erwähnten Art mit einer hydrophoben Kieselsäure erhalten werden, die eine Teilchengröße und Oberflächengröße in den vorstehend angegebenen Bereichen aufweist. Zur Herstellung einer hydrophoben Kieselsäure, die in Kombination mit einem Silikon als Schaumregelungsmittel in den Mischungen gemäß der Erfindung verwendet werden kann, ist jede beliebige von mehreren bekannten Methoden geeignet. So kann beispielsweise eine auf pyrogenem Wege gewonnene Kieselsäure (fumed silica) mit einem Trialkylchlorsilan umgesetzt, d.h. "silaniert" werden, um

409807/1046

hydrophobe Trialkylsilangruppen an die Oberfläche der Kieselsäure zu fixieren. Gemäß einem bevorzugten und wohlbekannten Prozeß wird pyrogene Kieselsäure mit Trimethylchlorosilan in Berührung gebracht, wobei eine bevorzugte hydrophobe silanierte Kieselsäure, die sich zur Verwendung in den Mischungen gemäß der Erfindung eignet, erhalten wird.

Nach einer alternativen Vorgangsweise wird eine hydrophobe Kieselsäure, die sich für die erfindungsgemäßen Mischungen und Verfahren eignet, durch Inberührungbringen von Kieselsäure mit einer der folgenden Verbindungen erhalten: Metall-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze von langkettigen Fettsäuren, beispielsweise Natriumstearat, Aluminiumstearat u.dgl.; Silylhalogenide, wie Äthyltrichlorsilan, Butyltrichlorsilan, Tricyclohexylchlorsilan u.dgl.; langkettige Alkylamine oder Ammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylamin, Cetyltrimethylammoniumchlorid u.dgl..

Ein bevorzugtes Schaumregelungsmittel für die Mischungen gemäß der Erfindung umfaßt eine hydrophobe silanierte (in besonders bevorzugter Form trimethylsilanierte) Kieselsäure mit einer Teilchengröße im Bereich von etwa 10 bis 20 Millimikron und einer spezifischen Oberfläche von über etwa  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  in inniger Mischung mit einer Dimethylsilikonflüssigkeit mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis etwa 200.000 bei einem Gewichtsverhältnis von Silikon zu silanierter Kieselsäure von etwa 19 : 1 bis etwa 1 : 2. Derartige schaumregelnde Mittel enthalten vorzugsweise das Silikon und die silanierte Kieselsäure in einem Gewichtsverhältnis von Silikon zu silanierter Kieselsäure von 10 : 1 bis 1 : 1. Die gemischten hydrophoben silanierten (insbesondere trimethylsilanierten) Kieselsäure/Silikon-Schaumregelungsmittel ergeben über einen breiten Temperaturbereich eine Schaumregelung, die vermutlich auf die geregelte Freisetzung des Silikons von der Oberfläche der silanierten Kieselsäure zurückzuführen ist.

Eine weitere Art von Schaumregelmitteln für die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung umfaßt ein Silikonmaterial der vorstehend erwähnten Art in auf und in einem Feststoff adsorbierter Form. Diese schaumregelnden Mittel enthalten das Silikon und den Feststoff in einem Silikon/Feststoff-Verhältnis von etwa 20 : 1 bis etwa 1 : 20, vorzugsweise etwa 5 : 1 bis etwa 1 : 1. Als Beispiele von geeigneten festen Sorbentien für die Silikone können Natriumcarbonat, Natriumtripolyphosphat, beliebige Natriumsilikate, Ton, Stärke, Kieselgur, Fullererde u.dgl. genannt werden. Die Alkalinität der festen Sorbentien hat auf die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung insoferne keinen Einfluß, als festgestellt wurde, daß die Silikone im Gemisch stabil sind. Wie vorstehend erwähnt, muß das Adsorbens-plus-Silikon-Schaumregelmittel überzogen werden, oder in einer anderen Form in ein Trägermaterial der nachstehend beschriebenen Art einverleibt werden, um in wirksamer Weise das Silikon von der Detergenkomponente der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zu isolieren.

Eine weitere Art eines Silikon-Schaumregelmittels für die Mischungen gemäß der Erfindung umfaßt eine Silikonflüssigkeit, ein Silikonharz und Kieselsäure. Als Silikonflüssigkeiten für derartige schaumregelnde Gemische eignen sich alle vorstehend erwähnten Silikonarten, doch werden Dimethylsilikone bevorzugt. Die Silikon-"Harze", die in solchen Zusammensetzungen Verwendung finden, können beliebige alkylierte Silikonharze sein, doch werden üblicherweise solche verwendet, die von Methylsilanen hergestellt werden. Silikonharze werden im allgemeinen als "dreidimensionale" Polymere beschrieben, die bei der Hydrolyse von Alkyltrichlorsilanen gebildet werden, wogegen die Silikonflüssigkeiten "zweidimensionale" Polymere darstellen, die bei der Hydrolyse von Dichlorsilanen entstehen. Die Kieselsäurekomponenten derartiger Zusammensetzungen sind mikroporöse Materialien, die auf pyrogener Wege erhaltene Siliziumdioxid-

409307/1046

ORIGINAL INSPECTED

- 13 -

aerogele und -xerogele mit Teilchengrößen und Oberflächengrößen, wie sie weiter oben angegeben sind.

Die zur Verwendung in den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung geeigneten gemischten Silikonflüssigkeit/Silikonharz/Kieselsäure-Materialien können nach der in der US-PS Nr. 3,455,839 angegebenen Weise hergestellt werden. Diese gemischten Materialien sind im Handel von der Firma Dow Corning Corporation erhältlich. Gemäß der US-PS Nr. 3,455,839 können diese Materialien als Gemische angesehen werden, die im wesentlichen aus den folgenden Komponenten bestehen:

- (a) etwa 10 bis etwa 100 Gew.-Teile einer Polydimethylsiloxanflüssigkeit mit einer Viskosität im Bereich von 20 bis 1500 cSt bei 25°C;
- (b) 5 bis 50 Gew.-Teile eines Siloxanharzes aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -Einheiten und  $\text{SiO}_2$ -Einheiten, wobei das Verhältnis der  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -Einheiten zu den  $\text{SiO}_2$ -Einheiten im Bereich von 0,6 : 1 bis 1,2 : 1 liegt; und
- (c) 1 bis 10 Gew.-Teile eines Siliziumdioxidaerogels.

Derartige Gemische können auch in der vorstehend angegebenen Weise auf und in einem wasserlöslichen Feststoff adsorbiert werden.

Diese gemischten Silikonharz/Kieselsäure-Schaumregelmittel müssen wieder mit einem für die Detergenskomponente undurchdringlichen Trägermaterial kombiniert werden, um für die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung verwendet werden zu können.

Die Silikon-Schaumregelmittel der vorstehend erwähnten Art müssen in ein wasserlösliches oder wasserdispergier-

409807/1046

- 13 -

- 14 -

bares Trägermaterial, das gegenüber Detergentien undurchdringbar sein muß und das seinerseits im wesentlichen nicht oberflächenaktiv sein muß, einverleibt werden, d.h. überzogen, eingekapselt, bedeckt, ins Innere aufgenommen oder in einer anderen Weise im wesentlichen innerhalb des Trägermaterials eingeschlossen werden. Unter dem Ausdruck "im wesentlichen nicht oberflächenaktiv" soll verstanden werden, daß das Trägermaterial selbst nicht mit dem Silikonmaterial in solcher Weise in Wechselwirkung tritt, daß dieses emulgiert oder in anderer Weise übermäßig innerhalb eines wässrigen Mediums statt an der Luft/Wasser-Grenzschicht dispergiert wird.

Bei der Herstellung einer trockenen pulverförmigen oder granulierten Wasch- und Reinigungsmittelmischung wird es natürlich bevorzugt, daß die Silikon-Schaumregelungskomponente dieser Mischung ebenfalls bei Raumtemperaturen im wesentlichen trocken und klebfrei ist. Demgemäß wird es für die Mischungen gemäß der Erfindung bevorzugt, als Trägermaterial oder Träger plastische organische Verbindungen zu benutzen, die leicht geschmolzen, mit dem Silikon-Schaumregelungsmittel vermischt und anschließend zu festen Pulvern, Granulaten oder Prills gekühlt werden können. Es gibt eine große Anzahl derartiger Trägermaterialien, die sich zur Anwendung für die Mischungen gemäß der Erfindung eignen. Da das Silikon-Schaumregelungsmittel in lösbarer Weise in den Träger einverleibt werden muß, u.zw. derart, daß das Silikon in das wässrige Bad bei Zugabe der Wasch- und Reinigungsmittelmischung hiezu freigesetzt wird, wird es bevorzugt, daß das Trägermaterial wasserlöslich ist. Es sind jedoch auch wasserdispergierbare Materialien geeignet, sofern sie nur ebenfalls das Silikon bei der Zugabe der Mischungen zu einem wässrigen Bad freisetzen.

Es sind zahlreiche Trägermaterialien bekannt, die die geforderten Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit und Dispergierbarkeit sowie die wesentlichen Merkmale bezüglich der

409807/1046

- 14 -

- 15 -

abwesenden Oberflächenaktivität und einer Undurchdringlichkeit für die Detergentskomponente aufweisen. So eignen sich beispielsweise Carbowachse mit hohem Molekulargewicht, die im wesentlichen keine oberflächenaktiven Eigenschaften aufweisen, zur Verwendung in den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung. Beispiele für derartige Materialien umfassen die Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht von etwa 1500 bis etwa 10.000, insbesondere von etwa 4000. Überraschenderweise eignen sich hoch äthoxylierte Fettalkohole, wie Talgalkohol,

kondensiert mit etwa 25 Molanteilen Äthylenoxid, zur Verwendung in den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung. Auch andere Alkoholkondensate mit einem Gehalt von extrem hohen Äthoxylatanteilen von etwa 25 und darüber eignen sich für die Mischungen gemäß der Erfindung. Solche hoch äthoxylierten Produkte weisen offenbar keine ausreichenden oberflächenaktiven Eigenschaften auf, um mit den Silikonmitteln, die in den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung enthalten sind, in Wechselwirkung zu treten, oder in anderer Weise deren erwünschte schaumregelnde Eigenschaften zu beeinträchtigen. Ein für die erfindungsgemäßen Mischungen besonders bevorzugtes äthoxyliertes Trägermaterial ist Talgalkohol, der mit etwa 25 Molanteilen Äthylenoxid kondensiert ist und in der Folge als TAE<sub>25</sub> bezeichnet wird.

Es kann noch eine ganze Reihe weiterer Materialien erwähnt werden, die als Träger für die Mischungen gemäß der Erfindung geeignet sind: Gelatine; Agar; Gummi arabicum; und verschiedene, von Algen abgeleitete Gele.

Die schaumregelnde Komponente auf Silikonbasis gemäß der vorliegenden Erfindung kann in einfacher Weise durch Vermischen oder Besprühen des Silikon-Schaumregelungsmittels mit bzw. auf ein Trägermaterial unter Bildung eines granulierten Produktes hergestellt werden. Zweckmäßig wird eine Schmelze aus Trägermaterial und Silikon-Schaumregelungs-



mittel hergestellt und in einem Kühlturm zu Tröpfchen versprüht, die das Trägermaterial und, darin lösbar eingeschlossen, das Silikon-Schaumregelungsmittel enthalten. Bei Anwendung dieser Verfahrensweise ist das Silikon-Schaumregelungsmittel so wirksam innerhalb des Trägers eingeschlossen, daß das Silikon im wesentlichen nicht mit dem detergierenden oberflächenaktiven Bestandteil in Berührung kommt, wenn das Trägermaterial samt darin eingeschlossenem Schaumregelungsmittel schließlich mit einer Wasch- und Reinigungsmittelmischung vermischt oder in eine solche einverleibt wird.

Zur Schaffung einer granulierten, klebfreien Schaumregelungskomponente, die zur Verwendung in trockenen granulierten Wasch- und Reinigungsmittelmischungen geeignet ist, soll die Zusammensetzung aus dem Silikon-Schaumregelungsmittel und dem Trägermaterial im wesentlichen in fester Form vorliegen. Dieses Ziel kann durch Verwendung von langen Trockentürmen oder von raschen Kühlprozessen erreicht werden, bei denen die Tröpfchen rasch abgekühlt werden, so daß die Trägerschmelze erhärtet. Derartige Verfahrensweisen werden jedoch in einem industriellen Prozeß nicht bevorzugt, weil zusätzliche Anlagen benötigt werden.

Es wurde gefunden, daß eine rasche und wirksame Methode zum Verfestigen einer Trägerschmelze, die das Silikon-Schaumregelungsmittel enthält, in einem Sprühtrocknen der Trägerschmelze in und auf ein fluidisiertes Bett eines festen, vorzugsweise wasserlöslichen Materials unter Bildung von überzogenen Granulaten besteht. Die dabei erhaltenen überzogenen Granulate der Schaumregelungskomponente sind bröckelig und freifließend und eignen sich insbesondere zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen.

Jedes beliebige pulverförmige Material ist zur Bildung eines fluidisierten Bettes für die Abkühlung und das Überziehen der sprühgetrockneten Schmelze geeignet. Natürlich ist es besonders zweckmäßig, solche trocken Pulver auszu-

wähl n, die als solche in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen infolge ihrer Gerüststoff-, Schmutztrage-, Weichmachungs- od.dgl.-eigenschaften nützlich sind. Spezielle Beispiele von geeigneten pulverförmigen Überzugsmaterialien, die in den Fließbettverfahren angewendet werden können, umfassen Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Natriumcarboxymethylcellulose, granuliert Stärke, Ton, Natriumcitrat, Natriumacetat, Natriumsulfat u.dgl.. Die Teilchengröße dieser Überzugsmaterialien ist keineswegs begrenzt, doch muß sie so beschaffen sein, daß leicht ein Fließbett erhalten werden kann. Im allgemeinen wird die Teilchengröße von etwa 0,1 Mikron bis etwa 100 Mikron betragen.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die zur Isolierung des Silikon-Schaumregelungsmittels von der Detergenskomponente der Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung verwendete Trägermenge nicht kritisch ist. Es ist nur erforderlich, daß ausreichend viel Träger verwendet wird, um so viel Volumen bereitzustellen, daß im wesentlichen die Gesamtmenge des Silikons darin aufgenommen werden kann. In gleicher Weise wird es bevorzugt, ausreichend viel Trägermaterial zu verwenden, um eine genügende Stärke der resultierenden Granulate zu erreichen, die einem vorzeitigen Bruch widerstehen können. Im allgemeinen wird ein Gewichtsverhältnis von Träger zu Silikon-Schaumregelungsmittel von etwa 2 : 1 angewendet.

In ähnlicher Weise ist auch die Menge des festen pulverförmigen Materials, das gegebenenfalls das Granulat aus Träger-plus-Silikon überzieht, nicht kritisch. Für die meisten Zwecke wird genügend viel Pulver verwendet, um das Gemisch aus dem Träger mit darin einverleibtem Silikon im wesentlichen mit ein oder zwei Schichten des Pulvers zu überziehen. Zusätzlich zu dem Kühlen und Verfestigen des Trägers stellt das teilchenförmige Überzugsmaterial einen weiteren Schutz vor der Detergenskomponente der Wasch- und Reinigungsmittelmischungen dar, doch ist es für diesen Zweck

2338468

- 12 -

nicht unbedingt erforderlich.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich somit auch auf Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit einer Detergenskomponente und einer Schaumregelungskomponente, die in gepillter oder perlförmiger Form vorliegt und im wesentlichen aus etwa 0,1 bis etwa 99 Gew.-% eines Silikon-Schaumregelungsmittels von beliebiger, weiter oben angegebener Art und aus etwa 0,1 bis etwa 99 Gew.-% eines Trägermaterials der vorstehend erwähnten Art besteht. Die Erfindung bezieht sich auch auf solche Wasch- und Reinigungsmittelmischungen, in denen die Prills im wesentlichen mit einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren teilchenförmigen Feststoff überzogen sind.

Die Größe der Teilchen der Schaumregelungskomponente, die in den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung Anwendung finden, ist hinsichtlich ihrer Eigenschaften bei der Verwendung und ihres Verhaltens nicht kritisch. Im allgemeinen führen Sprühtrocknungsprozesse zu Teilchen mit einer Größe von etwa 1 Mikron bis etwa 1000 Mikron Durchmesser.

Es können Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit einem Gehalt an Schaumregelungskomponente und Detergenskomponente geschaffen werden, die verschiedene Verhältnisse und Anteile dieser beiden Materialien aufweisen. Natürlich kann die Menge der Schaumregelungskomponente in Abhängigkeit von dem Schaumprofil, das der die Mischungen formulierende Hersteller wünscht, variiert werden. Außerdem kann die Menge der Detergenskomponente variiert werden, um je nach Wunsch Produkte mit hoher oder geringerer Leistung zu schaffen.

Für die meisten Anwendungszwecke wird es bevorzugt, eine ausreichende Menge der Silikon-Schaumregelungskomponente in der Wasch- und Reinigungsmittelmischung zu verwenden,

409807/1046

- 13 -

um eine Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-% des Silikon-Schaumregelungsmittels in der Mischung zu erzielen. Eine bevorzugte Menge des Silikon-Schaumregelungsmittels in der Wasch- und Reinigungsmittelmischung liegt im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%. Demgemäß wird die Menge an Schaumregelungskomponente, in Abhängigkeit von der Menge des darin enthaltenen Silikon-Schaumregelungsmittels, so eingestellt werden, daß diese erwünschten Prozentsätze des Schaumregelungsmittels erreicht werden.

Die Menge der Detergenskomponente kann, wie bereits erwähnt, innerhalb eines weiten Bereiches je nach den Wünschen der Benutzer variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen etwa 5 bis etwa 95, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 30 Gew.-%, an Detergens.

#### Detergenskomponente.

Die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung können jegliche Art von organischen, wasserlöslichen detergierenden Verbindungen enthalten, sofern nur die Silikon-Schaumregelungsmittel von diesen Detergensverbindungen isoliert sind. Eine typische Aufzählung von Klassen und speziellen Vertretern von Detergensverbindungen, die sich zur Anwendung <sup>in den</sup>erfindungsgemäßen Mischungen eignet, ist in der US-PS Nr. 3,664,961 enthalten, auf die hiemit verwiesen wird. Die nachstehende Aufzählung von Detergensverbindungen und Gemischen, die für die erfindungsgemäßen Mischungen zur Anwendung gelangen können, ist typisch für diese Materialien, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken.

Wasserlösliche Salze der höheren Fettsäuren, d.s. "Seifen", eignen sich als Detergenskomponente der erfindungsgemäßen Mischungen. Diese Klasse von Detergentien umfaßt die gewöhnlichen Alkalimetallseifen, wie die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze von höheren Fettsäuren mit etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen, vorzugs-

weise etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen. Die Seifen können durch direkte Verseifung von Fetten und Ölen oder durch Neutralisation von freien Fettsäuren hergestellt werden. Besonders geeignet sind die Natrium- und Kaliumsalze von Gemischen von Fettsäuren, die sich von Kokosnußöl und Talg ableiten, d.s. Natrium- oder Kaliumtalg- und -kokosnußseifen.

Eine weitere Klasse von Detergentien umfaßt wasserlösliche Salze, insbesondere die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze von organischen Schwefelsäurereaktionsprodukten, die in ihrer Molekularstruktur einen etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest und einen Sulfonsäure- oder Schwefelsäureesterrest enthalten. (Vom Ausdruck "Alkyl" wird der Alkylteil von Acylresten umfaßt.) Beispiele für diese Gruppe von synthetischen Detergentien, die einen Teil der Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung ausmachen, sind die Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere jene, die durch Sulfatieren der höheren Alkohole ( $C_8$ - $C_{18}$  Kohlenstoffatome), die durch Reduktion der Glyzeride von Talg oder Kokosnußöl zugänglich sind, erhalten werden; Natrium- und Kaliumalkylbenzolsulfonate, in denen die Alkylgruppe etwa 9 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthält und in gerader oder verzweigter Kettenkonfiguration vorliegt, beispielsweise solche, die in den US-PS'n Nr. 2,220,099 und Nr. 2,477,383 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind lineare geradkettige Alkylbenzolsulfonate, in denen das Mittel der Alkylgruppen etwa 13 Kohlenstoffatome aufweist und die in abgekürzter Form als  $C_{13}$  LAS bezeichnet werden.

Andere anionische Detergensverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, umfassen die Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere solche Äther, die von höheren, von Talg und Kokosnußöl abgeleiteten Alkoholen abstammen; Natriumkokosnußölfettsäuremonoglyceridsulfonate und -sulfate; und Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat mit etwa 1 bis etwa 10 Einheiten

Äthylenoxid je Molekül, worin die Alkylreste etwa 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten.

Wasserlösliche nichtionische synthetische Detergentien sind ebenfalls als Detergenskomponente für die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung geeignet. Allgemein werden diese Produkte als Verbindungen definiert, die bei der Kondensation von Alkylenoxidgruppen (hydrophiler Art) mit einer organischen hydrophoben Verbindung, die aliphatischer oder alkyларomatischer Natur sein kann, hergestellt werden. Die Länge der Polyoxyalkylengruppe, die mit einer bestimmten hydrophoben Gruppe kondensiert wird, kann leicht so eingestellt werden, daß eine wasserlösliche Verbindung mit dem gewünschten ausgeglichenen Anteil an hydrophilen und hydrophoben Elementen erhalten wird.

Eine wohlbekannte Klasse von nichtionischen synthetischen Detergentien ist beispielsweise im Handel unter der Bezeichnung "Pluronic" erhältlich. Diese Verbindungen werden durch Kondensation von Äthylenoxid mit einer hydrophoben Base gebildet, die durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol entsteht. Andere geeignete nichtionische synthetische Detergentien umfassen die Polyäthylenoxidkondensate von Alkylphenolen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einem Alkylrest mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in entweder geradkettiger oder verzweigt-kettiger Konfiguration mit Äthylenoxid, wobei das Äthylenoxid in Mengen vorliegt, die 5 bis 25 Mole Äthylenoxid je Mol Alkylphenol betragen.

Auch wasserlösliche Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in geradkettiger oder verzweigter Konfiguration mit Äthylenoxid eignen sich als nichtionische Detergentien im Rahmen der Erfindung. Als Beispiel für solche Produkte kann ein Kokosnußalkohol-Äthylenoxid-Kondensat mit 5 bis 30 Molen Äthylenoxid je Mol Kokosnußalkohol genannt werden, wobei die Kokosnuß-

alkoholfraktion 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist.

Eine weitere Klasse von im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeigneten Detergentien stellen semipolare, nicht-ionische Detergentien dar; zu diesen zählen wasserlösliche Aminoxide, die einen Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und 2 weitere Reste, ausgewählt aus den Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen, aufweisen; wasserlösliche Phosphinoxiddetergentien mit einem Alkylrest von etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und 2 Resten aus einer Gruppe, die Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfaßt; sowie wasserlösliche Sulfoxiddetergentien mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und einem weiteren Rest aus einer Gruppe, die Alkyl- und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfaßt.

Auch ampholytische Detergentien können im Rahmen der vorliegenden Erfindung angewendet werden. Hierzu zählen Derivate von aliphatischen oder heterocyclischen sekundären und tertiären Aminen, worin der aliphatische Teil gerad- oder verzweigt sein kann und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und mindestens ein aliphatischer Substituent eine anionische, wasserlöslich-machende Gruppe enthält.

Auch zwitterionische Detergentien eignen sich zur Anwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Zu diesen Detergentien zählen Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, worin die aliphatischen Reste verzweigt oder unverzweigt sein können und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und einer eine anionische wasserlöslich-machende Gruppe enthält. Die quaternären Verbindungen selbst, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid, können ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung angewendet werden.

Andere geeignete Detergensverbindungen für die vorliegende Erfindung umfassen wasserlösliche Salze von Estern von  $\alpha$ -sulfonierten Fettsäuren, die etwa 6 bis 20 Kohlenstoffatome in der Fettsäuregruppe und etwa 1 bis 10 Kohlenstoffatome in der Estergruppe enthalten; wasserlösliche Salze von 2-Acyloxyalkan-1-sulfonsäuren, die etwa 2 bis 9 Kohlenstoffatome in der Acylgruppe und etwa 9 bis etwa 23 Kohlenstoffatome im Alkanrest enthalten; Alkyläthersulfate, die etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und etwa 1 bis 30 Mole Äthylenoxid enthalten; wasserlösliche Salze von Olefinsulfonaten, die etwa 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten; sowie 3-Alkyloxyalkansulfonate, die etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkanteil enthalten.

Im Rahmen der Erfindung bevorzugte wasserlösliche organische Detergentien umfassen die linearen Alkylbenzolsulfonate mit etwa 11 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; die Alkylsulfate der Talgalkoholreihe; die Kokosnußalkylglycerylsulfonate; Alkyläthersulfate, in denen der Alkylteil etwa 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und worin der mittlere Äthoxylierungsgrad zwischen 1 und 6 variieren kann; die sulfatierten Kondensationsprodukte von Talgalkohol mit etwa 3 bis 10 Molen Äthylenoxid; Olefinsulfonate, die etwa 14 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; Alkyldimethylamin-oxide, wobei die Alkylgruppe etwa 11 bis 16 Kohlenstoffatome enthält; Alkyldimethyl-ammonio-propansulfonate und Alkyldimethyl-ammonio-hydroxypropansulfonate, wobei die Alkylgruppe in beiden Fällen von etwa 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält; Seifen der vorstehend definierten Art; das Kondensationsprodukt von Talgfettalkohol mit etwa 11 Molen Äthylenoxid; und das Kondensationsprodukt eines im Mittel 13 Kohlenstoffatome aufweisenden sekundären Alkohols mit 9 Molen Äthylenoxid.

Spezielle, im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Detergentien umfassen: Natrium-n-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkylbenzol-

409807/1046

- 23 -

BAD ORIGINAL



sulfonat; Triäthanolamin- $C_{10}$ - $C_{18}$ -alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; das Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes aus einem Talgalkohol mit etwa 3 bis etwa 10 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Kokosnußfettalkohols mit etwa 6 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Talgfettalkohols mit etwa 11 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid; sowie die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalze von höheren Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen.

Selbstverständlich können beliebige der vorstehend genannten Detergentien für sich oder in Gemischen verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Detergentiengemische sind in der folgenden Aufstellung angegeben.

Eine besonders bevorzugte Alkyläthersulfat-Detergentskomponente für die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung ist ein Gemisch aus Alkyläthersulfaten, wobei dieses Gemisch eine mittlere (arithmetisches Mittel) Kohlenstoffkettenlänge in einem Bereich von etwa 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von etwa 14 bis 15 Kohlenstoffatomen, und einen mittleren (arithmetisches Mittel) Äthoxylierungsgrad von etwa 1 bis 4 Molen Äthylenoxid, vorzugsweise von etwa 2 bis 3 Molen Äthylenoxid, aufweist; vgl. hierzu die US-Patentanmeldung Ser.No. 306,330, auf die hiemit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Solche bevorzugten Gemische enthalten insbesondere etwa 0,05 bis 5 Gew.-% eines Gemisches von  $C_{12-13}$ -Verbindungen, etwa 55 bis 70 Gew.-% eines Gemisches von  $C_{14-15}$ -Verbindungen, etwa 25 bis 40 Gew.-% eines Gemisches von  $C_{16-17}$ -Verbindungen und etwa 0,1 bis 5 Gew.-% eines Gemisches von  $C_{18-19}$ -Verbindungen. Außerdem weisen derartige bevor-

2338468 -25-

zugte Alkyläthersulfatgemische etwa 15 bis 25 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von Null, etwa 50 bis 65 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 12 bis 22 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 0,5 bis 10 Gew.-% eines Gemisches von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8 auf.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind Beispiele von Alkyläthersulfatgemischen, die in die vorstehend definierten Bereiche fallen, angegeben.

Tab. 1:./.

409807/1046

- 25 -

2338438 -26-

T a b e l l e 1 :

Gemischmerkmale	Alkyläthersulfat-Gemisch:			
mittlere Kohlenstoffkettenlänge (Anzahl der C-Atome):	I 14,86	II 14,68	III 14,86	IV 14,83
12-13 C-Atome (Gew.-%)	4	1	1	3
14-15 C-Atome "	55	65	65	57
16-17 C-Atome "	36	33	33	38
18-19 C-Atome "	5	1	1	2
mittlerer Äthoxylierungsgrad (Anzahl der Mole Äthylenoxid)	1,98	2,25	2,25	3,0
0 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	15	21	22,9	18
1-4 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	63	59	65	55
5-8 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	21	17	12	22
über 9 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	1	3	0,1	5
Salz mit	K	Na	Na	Na

Bevorzugte "Olefinsulfonat"-Detergensgemische, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, umfassen Olefinsulfonate mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen. Derartige Produkte können durch Sulfonierung von  $\alpha$ -Olefinen mit unkomplexiertem Schwefeldioxid und anschließende, unter derartigen Bedingungen erfolgende Neutralisation erhalten werden, so daß gegebenenfalls vorliegende Sultone zu den entsprechenden Hydroxyalkansulfonaten hydrolysiert werden. Die  $\alpha$ -Olefin-Ausgangsmaterialien haben vorzugsweise 14 bis 16 Kohlenstoffatome. Diese genannten bevor-

409807/1046  
- 26 -

zugten  $\alpha$ -Olefinsulfonate sind in der US-PS Nr. 3,332,880, auf die hierin ausdrücklich hingewiesen wird, beschrieben.

Bevorzugte  $\alpha$ -Olefinsulfonat-Gemische, die sich zur Anwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung eignen, bestehen im wesentlichen aus etwa 30 bis etwa 70 Gew.-% einer Komponente A, etwa 20 bis etwa 70 Gew.-% einer Komponente B und etwa 2 bis etwa 15 Gew.-% einer Komponente C, wobei

- (a) die erwähnte Komponente A ein Gemisch aus hinsichtlich der Doppelbindung Stellungsisomeren von wasserlöslichen Salzen von Alken-1-sulfonsäuren mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen darstellt, worin dieses Gemisch aus Stellungsisomeren etwa 10 bis etwa 25 % eines  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Isomers, etwa 30 bis etwa 70 % eines  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigten Isomers, etwa 5 bis etwa 25 % eines  $\gamma$ , $\delta$ -ungesättigten Isomers und etwa 5 bis etwa 10 % eines  $\delta$ , $\epsilon$ -ungesättigten Isomers enthält;
- (b) die genannte Komponente B ein Gemisch aus wasserlöslichen Salzen von bifunktionell substituierten, schwefelenthaltenden gesättigten aliphatischen Verbindungen mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei die funktionellen Einheiten Hydroxy- und Sulfonatgruppen sind und die Sulfonatgruppen jeweils an den endständigen Kohlenstoffatomen angeordnet und die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, das mindestens zwei Kohlenstoffatome von den endständigen Kohlenstoffatomen entfernt ist und wobei wenigstens 90 % der Hydroxylgruppensubstitutionen in 3-, 4- und 5-Stellung vorliegen; und
- (c) die genannte Komponente C ein Gemisch darstellt, das etwa 30 bis 95 % wasserlösliche Salze von Alkendisulfonaten mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlen-

2338468 -38-

stoffatomen und etwa 5 bis etwa 70 % wasserlösliche Salze von Hydroxydisulfonaten mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen enthält, wobei die genannten Alkendisulfonate eine Sulfonatgruppe an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden aufweisen und eine zweite Sulfonatgruppe an ein innenstehendes Kohlenstoffatom gebunden aufweisen, das nicht mehr als etwa 6 Kohlenstoffatome von dem genannten Endkohlenstoffatom entfernt ist, wobei die Alken-Doppelbindung innerhalb des endständigen Kohlenstoffatoms und etwa dem siebenten Kohlenstoffatom angeordnet ist und wobei die erwähnten Hydroxydisulfonate gesättigte aliphatische Verbindungen mit einer an ein endständiges Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonatgruppe und einer zweiten Sulfonatgruppe darstellen, die an ein inneres, nicht mehr als etwa 6 Kohlenstoffatome von dem genannten endständigen Kohlenstoffatom entferntes Kohlenstoffatom gebunden ist, sowie eine Hydroxygruppe aufweist, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das nicht mehr als etwa 4 Kohlenstoffatome von jenem Kohlenstoffatom entfernt ist, an das die erwähnte zweite Sulfonatgruppe gebunden ist.

#### Fakultative Additive.

Die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung können zusätzlich zu dem Silikon und dem Detergens wasserlösliche Gerüststoffe enthalten, wie sie im allgemeinen für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen vorgeschlagen werden. Solche zusätzliche Gerüststoffe können verwendet werden, um die die Härte verursachenden Ionen zu sequestrieren und die Einstellung des pH-Wertes der Waschlauge zu erleichtern. Diese Gerüststoffe können in Konzentrationen von etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Mischungen eingesetzt werden, um ihre Gerüststoff- und pH-Wert-regelnde Wirkung entfalten zu können. Im Rahmen der vorliegenden Er-

409807/1046

findung können alle gebräuchlichen anorganischen und organischen wasserlöslichen Gerüststoffsalze verwendet werden.

Als Beispiele für derartige Gerüststoffe können wasserlösliche Salze von Phosphaten, Pyrophosphaten, Orthophosphaten, Polyphosphaten, Phosphonaten, Carbonaten, Polyhydroxysulfonaten, Silikaten, Polyacetaten, Carboxylaten, Polycarboxylaten und Succinaten angegeben werden. Spezielle Beispiele von anorganischen Phosphatgerüststoffsalzen sind Natrium- und Kaliumtripolyphosphate, -phosphate und -hexameta-phosphate. Die Polyphosphonate umfassen beispielsweise insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze von Äthylendiphosphonsäure, die Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure und die Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1,1,2-triphosphonsäure; Beispiele für diese und andere phosphorhaltige Gerüststoff-Verbindungen sind in den US-PS'n Nr. 3,159,581; Nr. 3,213,030; Nr. 3,422,021; Nr. 3,422,137; Nr. 3,400,176 und Nr. 3,400,148, auf die hiemit verwiesen wird, angegeben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können auch phosphorfreie Sequestrierungsmittel als Gerüststoffe ausgewählt werden.

Spezielle Beispiele von phosphorfreien, anorganischen Detergens-Gerüststoffbestandteilen umfassen wasserlösliche anorganische Carbonat-, Bicarbonat- und Silikatsalze. Die Alkalimetallsalze, z.B. Natrium- und Kaliumcarbonate, -bicarbonate und -silikate, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignet.

In gleicher Weise eignen sich für die erfindungsgemäßen Mischungen auch wasserlösliche organische Gerüststoffe. So eignen sich beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumpolyacetate, -carboxylate, -polycarboxylate und -polyhydroxysulfonate zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Mischungen. Spezielle Beispiele für Poly-

2338458 -30-

acetat- und Polycarboxylat-Gerüststoffsalze sind die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Äthylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Oxydibernsteinsäure, Mellithsäure, Benzolpolycarbonsäuren und Zitronensäure.

Als zusätzliche Gerüststoffmaterialien werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat, Natriumcitrat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellithat, Natriumnitrilotriacetat und Natriumäthylendiamintetraacetat sowie deren Gemische in hohem Maße bevorzugt.

Andere, ebenfalls in großem Maße bevorzugte Gerüststoffsalze für die erfindungsgemäßen Mischungen sind die Polycarboxylatgerüststoffe gemäß der US-PS Nr. 3,308,067, auf die hierin bezuggenommen wird. Als Beispiele für derartige Materialien können die wasserlöslichen Salze von Homo- und Copolymeren von aliphatischen Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure, genannt werden.

Weitere, für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugte Gerüststoffe sind die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze von Carboxymethyloxymalonat, Carboxymethyloxysuccinat, cis-Cyclohexanhexacarboxylat, cis-Cyclopentantetracarboxylat und Phloroglucintrisulfonat.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen können zusätzliche Materialien jeglicher Art enthalten, die im allgemeinen in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen enthalten sind. So können beispielsweise die erfindungsgemäßen Mischungen Verdickungsmittel und Schmutztragenmittel, wie Carboxymethylcellulose u.dgl., enthalten. Enzyme, insbesondere die proteolytischen und lipolytischen Enzyme, die im allgemeinen in Waschmittelmischungen enthal-

409807/1046  
30

ten sind, können in den erfindungsgemäßen Mischungen ebenfalls vorliegen. Ferner können verschiedene Parfums, optische Bleichmittel, Füllstoffe, Antibackmittel, Gewebeweichmacher u.dgl. in den Mischungen gemäß der Erfindung enthalten sein, um jene Vorteile zu bieten, die bei Verwendung dieser Materialien in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen auftreten. Es erweist sich als vorteilhaft, Polyäthylenglykol (Molegewicht 600 - 8000), insbesondere Polyäthylenglykol mit einem Molegewicht von 6000, in den Gewebe-Waschmittelmischungen gemäß der Erfindung in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.-% zu verwenden, um die Vorteile hinsichtlich der Weißgradaufrechterhaltung zu erzielen. Selbstverständlich sind alle diese Adjuvantien für die erfindungsgemäßen Mischungen nützlich, solange sie mit dem isolierten Silikon-Schaumunterdrücker verträglich und in seiner Gegenwart stabil sind.

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung, nicht aber der Beschränkung der neuen Mischungen gemäß der Erfindung.

**B e i s p i e l 1 :** Für die nachstehende Ausführungsform der Erfindung wurde eine granuliertete Wasch- und Reinigungsmittelmischung verwendet, die die folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Gew.-%, aufwies:

n-Dodecylbenzolsulfonat-Na-Salz	10
Talgalkoholkondensat mit 11 Mole- teilen Äthylenoxid	2
Natriumtripolyphosphat	32
Natriumperborattetrahydrat	32
Natriumsilikat	6
Natriumsulfat	6
Feuchtigkeit und weitere Stoffe	Rest auf 100.



2338468 -32-

Zu Proben dieser Mischung wurden 0,1 Gew.-% silanierter Kieselsäure (QUSO WR50 der Fa. Philadelphia Quartz Co.) und 0,1 Gew.-% Silikon (SAG 100 der Fa. Union Carbide Corp.) in verschiedener, nachstehend beschriebener Weise zugesetzt. Das Schaumverhalten dieser Mischungen wurde in einer Miniaturtrommelwaschmaschine untersucht, die mit 0,875 g eines lipiden Schmutzes und einer Standardmenge von Gewebe beladen war. Die Waschlauge bestand aus 3,5 l einer Lösung der zu untersuchenden Mischung bei einer Konzentration von 0,9 Gew.-%, die Wasserhärte betrug 3,4 mmol/l, bezogen auf die Ausgangstemperatur von 25°C. Die Maschine wurde in Gang gesetzt und die Temperatur der Lösung wurde innerhalb 1 Stunde auf 90°C erhöht. Die Schaumhöhen wurden bei entsprechenden Temperaturwerten gemessen. Die beobachteten Schaumhöhen sind nachstehend angegeben.

Temperatur:	30°C	90°C
Trommelbewegung:	6-7 min	60 min

Probe Nr.

(1) kein Schaumregulierungsmittel	15 cm	Überschäumen
(2) Silikon/silanierte Kieselsäure, in Waschmittelmischung vor dem Sprühtrocknen einverleibt	15 cm	Überschäumen
(3) Silikon/silanierte Kieselsäure, ungeschützt, mit granulierter Waschmittelmischung vermischt		
(a) unmittelbar vor dem Versuch	0 cm	8 cm
(b) Produkt fertiggestellt und 1 Monat gelagert vor dem Versuch	15 cm	Überschäumen
(4) Silikon- und silanierte Kieselsäure-Komponenten trocken und besonders mit granulierter Detergens-		

409807/1046

- 32 -

Komponente vermischt	0 cm	10 cm
(5) Gemisch Silikon/silanierte Kieselsäure granuliert und überzogen mit TAE <sub>25</sub> , dann mit granulierter Detergens-Komponente trocken vermischt		
(a) unmittelbar vor dem Versuch	5 cm	8 cm
(b) Produkt fertiggestellt und 1 Monat gelagert vor dem Versuch	5 cm	8 cm

**B e i s p i e l 2 :** In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 wurde eine Waschmittelmischung untersucht, die sich von der Mischung gemäß Beispiel 1 dadurch unterschied, daß sie an Stelle des Dodecylbenzolsulfonats und Talgalkoholäthoxylats 12 Gew.-% TERGITOL 15-S-9 (ein C<sub>10-15</sub>-sekundärer Alkohol, der mit durchschnittlich 9 Molen Äthylenoxid äthoxyliert ist) enthielt.

Es wurden die folgenden Schaumhöhen gemessen:

Temperatur:	30°C	90°C
Trommelbewegung:	6-7 min	60 min

Probe:

(1) kein Schaumregulierungsmittel	10 cm	Überschäumen
(2) Silikon- und silanierte Kieselsäure-Komponenten trocken und gesondert mit granulierter Detergens-Komponente vermischt	0 cm	8 cm
(3) Gemisch Silikon/silanierte Kieselsäure granuliert und überzogen mit TAE <sub>25</sub> , dann mit granulierter Detergens-Komponente trocken vermischt		
(a) unmittelbar vor dem Versuch	5 cm	6 cm

(b) Produkt fertiggestellt  
und 1 Monat gelagert  
vor dem Versuch

5 cm

6 cm

Aus Beispiel 1 (Probe 5) und Beispiel 2 (Probe 3) ist deutlich die relative Lagerstabilität von Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zu ersehen, die das Schaumregelmittel in einer vor einer Wechselwirkung mit der Detergenskomponente geschützten Form enthalten.

**B e i s p i e l 3 :** Dieses Beispiel demonstriert das geregelte Schaumprofil, das bei Verwendung eines gemischten Silikon/silanierte Kieselsäure-Schaumregelmittels, das in TAE<sub>25</sub> eingeschlossen ist, erhalten wird.

Es wurden die folgenden Waschmittelmischungen formuliert:

	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
TERGITOL 15-S-9	10	10	10	10
Natriumtripolyphosphat (STPP)	40	40	40	40
Natriumperborattetrahydrat	25	25	25	25
Natriumsilikat (Verhältnis SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 2,0)	8	8	8	8
Natriumsulfat	7	7	7	7
Silanierte Kieselsäure	0,1	-	0,1	0,05
Silikon	-	0,1	0,1	0,05
Talgalkohol, mit durchschnittlich 25 Molen Äthylenoxid äthoxyliert (TAE <sub>25</sub> )	-	-	0,8	0,4
Wasser, Parfum, proteolytisches Enzym, optischer Aufheller, Natriumcarboxymethylcellulose				

R e s t

TERGITOL 15-S-9, silanierte Kieselsäure und Silikon sind in den Beispielen 1 und 2 genauer definiert.

Die vorstehend angegebenen Mischungen wurden durch Sprühtrocknung hergestellt, wobei das Perborat, die silanierte

409807/1046

Kieselsäure und/oder Silikon trocken in den sprühgetrockneten Anteil eingemischt wurden. Das flüssige Silikon gemäß Mischung B wurde zunächst auf ein Bett aus Natriumtripolyphosphat unter Bildung von Agglomeraten aufgesprüht und dann dem sprühgetrockneten Teil der Mischung zugefügt. Die silanierte Kieselsäure und das Silikon gemäß den Mischungen C und D wurden zuerst mit geschmolzenem TAE<sub>25</sub> vermischt. Dieses Gemisch wurde dann in ein fluidisiertes Bett von Natriumtripolyphosphat eingesprüht, wobei sich Agglomerate bildeten. Die Agglomerate lagen in Kugelform vor, wobei die silanierte Kieselsäure, das Silikon und TAE<sub>25</sub> homogen miteinander vermischt und mit einem Überzug aus STPP versehen waren. Das Agglomerat bestand zu etwa 5 % aus silanierter Kieselsäure, 5 % Silikon, 40 % TAE<sub>25</sub> und 50 % STPP. Die Agglomerate hatten eine Teilchengröße von etwa 0,25 bis 1,50 mm Durchmesser, wie sich bei der Siebanalyse ergab.

Die Mischungen A-D wurden bezüglich ihres Schaumverhaltens untersucht, wobei genügend Produktmenge einer Waschmaschine zugesetzt wurde, die 3,5 l Wasser mit einer Wasserhärte von 3,0 mmol/l enthielt. Dies ergab eine Produktkonzentration von 0,8 Gew.-%. Die Waschmaschine enthielt sowohl lipiden Schmutz als auch verschmutzte Kleidungsstücke. Das Wasser wurde innerhalb einer Zeitdauer von 1 Stunde von 20 auf 100°C erwärmt. Die Schaumhöhe wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen und aufgezeichnet. Eine Schaumhöhe von über 15 cm ist für diese Art Waschmaschine unannehmbar, weil dadurch die eigentliche Reinigung behindert wird. Jede Mischung wurde in gleicher Weise untersucht. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

2338468 -36-

Gemisch:	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
A	8 cm	14 cm	20 cm	25 cm	Überschäumen		
B	0 cm	0 cm	2 cm	10 cm	12 cm	11 cm	11 cm
C	2 cm	8 cm	8 cm	8 cm	9 cm	9 cm	8 cm
D	6 cm	12 cm	12 cm	12 cm	11 cm	13 cm	12 cm

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß silanierte Kieselsäure allein (Gemisch A) wegen der starken Schaumentwicklung und des Überschäumens bei höheren Temperaturen kein zufriedenstellendes Schaumunterdrückungsmittel in einer nichtionischen Waschmittelmischung darstellt. In ähnlicher Weise zeigen auch die für die Mischung B erhaltenen Werte, daß die Verwendung von Silikon allein in einer nichtionischen Waschmittelmischung nicht völlig zufriedenstellend sind, weil bei niedrigeren Temperaturen ein unerwünscht kleines Schaumprofil auftritt. Die Mischungen C und D hingegen weisen zufriedenstellende Schaumprofile auf, wie aus den verhältnismäßig hohen Schaumprofilen bei niedrigen Temperaturen sowie aus der wirksamen Fähigkeit zur Schaumunterdrückung bei den höheren Temperaturen ersichtlich ist.

**B e i s p i e l 4 :** In diesem Beispiel werden die weiteren Vorteile veranschaulicht, die bei der Verwendung von innigen Gemischen von silanierter Kieselsäure mit Silikon als Schaumunterdrücker in Gewebe-Waschmittelmischungen erhalten werden.

Es wurden die folgenden Waschmittelmischungen formuliert:

	A	B
n-Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	6,3 %	6,3 %
sulfonierter Talgalkohol-Natriumsalz	2,7 %	2,7 %

109207/1048

BAD ORIGINAL

2338468 -37-

	A	B
Talgalkohol, äthoxyliert mit durchschnittlich 11 Molen Äthylenoxid (TAE <sub>11</sub> )	2,7 %	2,7 %
Natriumtripolyphosphat (STPP)	40 %	40 %
Natriumperborattetrahydrat	24,5 %	24,5 %
Natriumsilikat (Verhältnis SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 2,0)	9,0 %	9,0 %
Natriumsulfat	7,0 %	7,0 %
Silanierte Kieselsäure	0,1 %	-
Silikon	0,1 %	-
Silanierte Kieselsäure/Silikon	-	0,2 %
Talgalkohol, äthoxyliert mit durchschnittlich 25 Molen Äthylenoxid (TAE <sub>25</sub> )	0,8 %	0,8 %
Wasser, Parfum, Natriumcarboxymethylcellulose	R e s t	

Die silanierte Kieselsäure und das Silikon waren die gleichen Materialien wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Mischungen A und B waren nach einem Sprühtrocknungsverfahren hergestellt, wobei das Natriumperborattetrahydrat, die silanierte Kieselsäure und das Silikon trocken in die sprühgetrockneten Gemische eingemischt wurden. Die silanierte Kieselsäure und das Silikon des Gemisches A wurden jeweils gesondert mit TAE<sub>25</sub> eingekapselt. Das im Gemisch B enthaltene schaumunterdrückende Gemisch wurde nach der in Beispiel 3 angegebenen Weise hergestellt und hatte ein Gewichtsverhältnis von silanierter Kieselsäure : Silikon von 1 : 1. Das Schaumverhalten der beiden Gemische wurde nach der in Beispiel 3 angegebenen Vorgangsweise mit dem Unterschied ermittelt, daß das im vorliegenden Beispiel eingesetzte Wasser eine Härte von 3,4 mMol/l aufwies. Bei den Versuchen wurden die folgenden Schaumhöhen erhalten:

409807/1046

./.

2338468 -38-

Gemisch:	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
A	0 cm	8 cm	15 cm	22 cm	Überschäumen	
B	3 cm	7 cm	7 cm	7 cm	7 cm	8 cm

Aus dem vorstehenden Versuch ergibt sich, daß das Schaumverhalten der als Beispiel für die erfindungsgemäßen Mischungen stehenden Mischung, d.i. Mischung B, eine verhältnismäßig reichliche Schaumhöhe bei den niedrigeren Temperaturen aufweist, bei den höheren Temperaturen jedoch nicht überschäumt. Hingegen zeigt die Mischung, die silanierte Kieselsäure und Silikon in jeweils getrennter, geschützter Form enthielt, ein für diesen Verwendungszweck unbefriedigendes Schaumverhalten. So stellt es sich insbesondere heraus, daß das Gemisch A bei den höheren Temperaturen zum Überschäumen führte. Dieses Beispiel zeigt, daß Gemische von silanierter Kieselsäure und Silikon, die jeweils für sich getrennt geschützt worden waren, für diese Produkttype nicht befriedigend sind.

**B e i s p i e l 5 :** Die nachstehende Waschmittelmischung wurde in hartem und weichem Wasser untersucht, um zu veranschaulichen, daß das Schaumregelmittel gemäß der vorliegenden Erfindung von der Härte des Wassers unabhängig ist. Das Waschmittelgemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

	%
TERGITOL 15-S-9	10
Natriumtripolyphosphat	40
Natriumperborattetrahydrat	25
Natriumsilikat (Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,0$ )	8
Natriumsulfat	7
Silanierte Kieselsäure	0,15
Silikon	0,10

409807/1046

	<u>%</u>
Talgalkohol, äthoxyliert mit durchschnittlich 25 Molen Äthylenoxid (TAE <sub>25</sub> )	1,0
Wasser, Parfum, proteolytisches Enzym, Natriumcarboxymethylcel- lulose	Rest

Die silanierte Kieselsäure und das Silikon waren die gleichen wie in Beispiel 1 und TAE<sub>25</sub> war das gleiche wie in Beispiel 3. Die Mischung wurde in wässrigen Lösungen mit einer Härte von 0 bzw. 2 mMol/l untersucht. Jeder Versuch wurde in einer Waschmaschine mit horizontaler Trommel ausgeführt, die eine Aufheizzeit von 1 Stunde von 20 auf 90°C hatte. Eine Waschbeladung bestand aus 4,5 kg beschmutzten Geweben und die Produktkonzentration wurde auf 0,90 % gehalten. Die Schaumhöhe wurde in Intervallen von 4 Minuten gemessen. Die Schaumprofile, die sich aus den Messungen der Schaumhöhen bei den Versuchen unter Verwendung des weichen und des harten Wassers ergaben, waren im wesentlichen identisch, woraus sich ergibt, daß das Schaumregelmittel gemäß der vorliegenden Erfindung gegenüber der Wasserhärte unempfindlich ist. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu bekannten Schaumregelmitteln, beispielsweise Fettsäuregemischen, die das Schäumen in variierendem Ausmaße je nach Abhängigkeit von der Wasserhärte des Waschwassers regeln.

**B e i s p i e l 6 :** Es wurden Waschmittelmischungen untersucht, die einen verhältnismäßig hohen Anteil an oberflächenaktiven Mitteln enthielten, wobei die Schaumregelmittel gemäß der Erfindung und ein bekanntes Schaumregelmittel, nämlich das im Handel erhältliche Fettsäuregemisch mit der Bezeichnung HYFAC, verwendet wurden.



2338468

- 40 -

	A	B
Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	14 %	14 %
Talgalkohol, äthoxyliert mit 11 Molen Äthylenoxid	8 %	8 %
Natriumtripolyphosphat	28 %	28 %
Natriumperboratmonohydrat	22 %	22 %
Natriumsilikat (Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,0$ )	5 %	5 %
Natriumsulfat	17 %	17 %
Silikon/silanierte Kieselsäure	0,25 %	-
Talgalkohol, äthoxyliert mit 25 Molen Äthylenoxid	1,0 %	-
HYFAC	-	5 %
Wasser, optischer Aufheller, Parfum, Natriumcarboxymethylcellulose	R e s t	

Die silanierte Kieselsäure und das Silikon waren die gleichen wie in Beispiel 1 und wurden in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 2 eingesetzt. Die Mischung wurde, wie in Beispiel 3 beschrieben, hergestellt (Gemische C und D).

Die beiden Gemische wurden auf ihr Schaumverhalten in einer Waschmaschine mit horizontaler Trommel untersucht. Es wurde Wasser mit einer Härte von etwa 1 mmol/l verwendet. Jeder Maschine wurde die Waschmittelmischung in einer solchen Menge zugegeben, um eine Produktkonzentration von 0,9 % zu erreichen. Ein 8 kg schweres Bündel von verschmutzten Gewebestücken wurde halbiert und ebenfalls jeder Maschine zugesetzt. Die Waschwasserlösungen wurden innerhalb einer Aufheizzeit von 1 Stunde von 20 auf 90°C erhitzt. Die Höhe des Schaumes wurde in Intervallen von 4 Minuten gemessen.

Die Waschmaschine mit einem Gehalt an Gemisch B zeigte eine maximale Schaumhöhe von etwa 19 cm. Diese Höhe wird als unbefriedigend angesehen, weil die Reinigungswirkung eines

409807/1046

- 40 -

BAD ORIGINAL

derartigen Produktes verschlechtert wird. Das erfindungsgemäße Gemisch hingegen, das Gemisch A, zeigte ein zufriedenstellendes Schaumverhalten, weil die maximale Höhe des gebildeten Schaumes etwa 6 cm betrug; diese Schaumhöhe ist zu niedrig, um die Reinigungswirkung der Waschlösung beeinträchtigen zu können.

**B e i s p i e l 7 :** Das Gemisch des Beispiels 1 (5) wurde durch Ersetzen des Natriumsalzes von n-Dodecylbenzolsulfonat durch eine gleiche Menge der in Tabelle 1 angegebenen verschiedenen Detergengemische abgeändert. Es wurden gleiche Ergebnisse erhalten.

**B e i s p i e l 8 :** Das Gemisch gemäß Beispiel 1 (5) wurde modifiziert, indem das Natriumsalz von n-Dodecylbenzolsulfonat durch eine gleiche Menge der folgenden Stoffe ersetzt wurde: Triäthanolamin- $C_{10-18}$ -alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; das Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes von Talgalkohol mit etwa 3 bis etwa 10 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Kokosnußfettalkohols mit etwa 6 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt von Talgfettalkohol mit etwa 11 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyl-dimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid; die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalze höherer Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen; und deren Gemische; es wurden jeweils gleichwertige Versuchsergebnisse erzielt.

Die Mischungen mit geregelterm Schaumverhalten gemäß der vorliegenden Erfindung können auch in granulierten Reinigungsmittelmischungen verwendet werden, die in automatischen Geschirrspülmaschinen Anwendung finden. Für dieses Anwendungsgebiet ist eine geringe Schaumentwicklung innerhalb eines breiten Temperaturbereiches wünschenswert, um ein Über-

fließen von Schaum zu verhindern und eine wirksame Arbeitsweise der Maschine sicherzustellen. Die Verwendung eines oberflächenaktiven Detergens in einer Reinigungsmittelmischung für das automatische Geschirrspülen fördert die Entfernung der Verschmutzung und erleichtert das Verlaufen des Wassers von den verschmutzten Gegenständen, wodurch eine Bildung von sichtbaren Flecken und Streifen auf Glasgegenständen verhindert wird. Das hohe Ausmaß an Wasserbewegung in einer automatischen Geschirrspülmaschine führt jedoch selbst bei niedrigen Mengen an oberflächenaktivem Mittel im allgemeinen zu einem reichlichen Schäumen, sofern nicht ein Schaumregelmittel enthalten ist. Zusätzlich verstärken bestimmte Verschmutzungen, beispielsweise Eirückstände, das Schäumen der Reinigungsmittelmischung. Die Schaumentwicklung in automatischen Geschirrspülern kann in der Tat so weit gehen, daß die Drehbewegung des Sprüharmes völlig verhindert wird. Für dieses Anwendungsgebiet werden daher wenig schäumende Reinigungsmittelmischungen bevorzugt.

Die Silikone haben sich als wirksame Schaumregelmittel für die Verwendung in automatischen Geschirrspülern erwiesen. Ein Gehalt an Silikon in der Waschlösung während des Waschzyklus einer automatischen Geschirrspülmaschine in einem Bereich von 0,1 bis 1 %, bezogen auf das Gewicht der granulierten Reinigungsmittelmischungen, reicht aus, um das Schäumen einer granulierten Reinigungsmittelmischung wirksam zu regeln, die 10 Gew.-% eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels enthält, beispielsweise einen äthoxylierten Fettalkohol mit durchschnittlich 6 Molen Äthylenoxid pro Mol Fettalkohol, der im Mittel etwa 12 Kohlenstoffatome aufweist. Obgleich das Silikon in einer solchen Reinigungsmittelmischung die Fähigkeit gezeigt hat, das Schäumen zu regeln, hat sich die einfache Einverleibung des Silikons in diese Mischung durch direkte Zugabe des Silikons in der Praxis nicht als wirksam erwiesen. Wie bereits erwähnt, verlieren gealterte oder gelagerte übliche, Silikon enthaltende Reinigungsmittelmischungen ihre niedrigschäumenden Eigen-

409807/1046

schaften und sind dann zur Verwendung in automatischen Geschirrspülmaschinen nicht mehr zu gebrauchen. Eine Zugabe des Silikons zu einem granulierten Träger, z.B. zu Natriumsilikat oder Natriumtripolyphosphat vor der Einverleibung in die restlichen Reinigungsmittelmischungen verhindert nicht den Verlust der niedrigschäumenden Eigenschaften infolge des Alterns. Werden die Reinigungsmittelmischungen jedoch in der erfindungsgemäßen Weise bereitet, so werden diese Schaumbildungs-/Alterungs-Probleme überwunden und Reinigungsmittelmischungen zur Verfügung gestellt, die besonders zur Verwendung in automatischen Geschirrspülmaschinen geeignet sind.

**B e i s p i e l 9 :** Eine zur Verwendung in einem automatischen Geschirrspüler besonders geeignete granuliert Reinigungsmittelmischung weist die folgende Zusammensetzung auf:

<u>Bestandteile:</u>	<u>Gew.-%</u>
Wasserfreies Natriumcarbonat	30,0
Hydratisiertes Natriumsilikat (81,5 % Feststoffe; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ - Gewichtsverhältnis = 2,1 : 1)	20,0
Kokosnußalkohol, kondensiert mit 6 Molanteilen Äthylenoxid	10,0
Natriumcitratdihydrat	10,0
Natriumdichlorcyanuratdihydrat	3,8
Polyäthylenglykol (Carbowax 4000, Molgewicht 3000 - 3700)	2,0
Dimethylsilikon	0,8
Wasserfreies Natriumsulfat	Rest

Die vorstehende Mischung wurde durch Vermischen des Natriumcarbonats, des Natriumsilikats, des Natriumdichlorcyanurats, des Natriumsulfats und der Hälfte des Natriumsilikats in einem Bandmischer hergestellt. Der Äthoxylierte Fettalkohol wurde auf diese Granulate aufgesprüht. Getrennt

409807/1046

2338468

-44-

hievon wurde das restliche Silikat in einen zweiten Bandmischer eingebracht. Das flüssige Silikon (SAG 100) wurde zugesetzt und mit dem Silikat bis zur Erzielung einer gleichförmigen Dispersion vermischt. Das Polyäthylenglykol wurde bei 60°C geschmolzen und die Schmelze wurde dann über die Silikon-Silikat-Granulate versprüht. Durch fortgesetztes Mischen während des Aufsprühvorganges wurde ein im wesentlichen gleichförmiger Überzug aus festem Polyäthylenglykol auf den Silikon-Silikat-Granulaten erhalten. Die beiden Granulatanteile aus dem ersten und dem zweiten Bandmischer wurden anschließend trocken miteinander vermischt.

Das Schaumverhalten dieser Reinigungsmittelmischung wurde in einer automatischen Geschirrspülmaschine vom Typ Hobart Kitchen Aid Modell KD-15C bewertet. Zum Zwecke der Bewertung des Schaumverhaltens einer Reinigungsmittelmischung wurden Bedingungen eingehalten, von denen bekannt ist, daß sie das Schäumen fördern. Die Maschine wurde mit sauberen Schüsseln und Glasgegenständen beladen. In die Maschine wurden 15 g vermishtes rohes Ei eingebracht. Der Wasseranschluß der Geschirrspülmaschine wurde an eine Wasserzuleitung angeschlossen, die weichgemachtes Wasser (weniger als 17 mg/l Kalzium, (berechnet als  $\text{CaCO}_3$ ) lieferte. Dann wurden 25 g der Reinigungsmittelmischung der Maschine zugesetzt und der Maschinwaschzyklus wurde gestartet. Die Wassertemperatur für die Wasch- und Spülzyklen wurde auf etwa 38 bis 40°C gehalten.

Das Schaumverhalten wurde durch Beobachtung des Überfließens von Schaum vom Oberteil der Maschine gemessen. Dieser Vorgang wird in hohem Maße als störend betrachtet. Ein übermäßiges Schäumen zeigt sich auch in der Verlangsamung der Drehbewegung des Sprüharmes des Geschirrspülers. Das Ausmaß der Verlangsamung wird dadurch gemessen, daß die Maschine mit einem Umdrehungszähler ausgestattet wird. Das Ausmaß der Verlangsamung kann in Relation zu jener Umdrehungsgeschwindigkeit ausgedrückt werden, wenn kein Reinigungsmit-

409807/1046

2338468

- 45 -

tel in der Maschine vorliegt. Das Schaumverhalten der oben angegebenen Reinigungsmittelmischung würde unmittelbar nach ihrer Herstellung und auch nach viertägiger Lagerung des Produktes in einem dampfdichten Behälter bei etwa 38°C bewertet.

Es wurden die folgenden Leistungen erreicht:

	frisch her- gestelltes Produkt:	4 Tage bei 38°C gela- gertes Pro- dukt:
Überfließen von Schaum	keines	keines
Maschinenwirksamkeit (kein Reinigungsmittel = 100 %)		
Waschzyklus	87,6 %	90,1 %
erster Spülgang	83,4 %	86,2 %
zweiter Spülgang	86,1 %	87,6 %

Aus den vorstehenden Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Reinigungsmittelmischung vom Gesichtspunkt des Schaumverhaltens aus eine zufriedenstellende Reinigungsmittelmischung für einen automatischen Geschirrwascher darstellt und daß ein Altern bei erhöhten Temperaturen keinen Verlust der Fähigkeiten zur Schaumregelung verursacht.

Wird hingegen die in diesem Demonstrationsbeispiel verwendete Reinigungsmittelmischung dahingehend abgeändert, daß ein ungeschütztes Dimethylsilikon-Schaumregelungsmittel verwendet wird, so würden die in der vorstehenden Tabelle in der rechten Spalte aufscheinenden Zahlenwerte für die Maschinenwirksamkeit beträchtlich unter den für frisch hergestelltes Produkt erhaltenen Werten liegen.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen können zusätzlich noch 0,1 bis 10 Gew.-% eines

409807/1046

oder mehrerer Bleichmittel enthalten. Bevorzugte Bleichmittel sind Wasserstoffperoxidadditionsverbindungen. Die Wasserstoffperoxidadditionsverbindungen können organischer oder vorzugsweise anorganischer Art sein.

Es besteht eine große Mannigfaltigkeit dieser Verbindungen. Die meisten derselben werden durch Kristallisation von Lösungen hergestellt, die  $H_2O_2$  enthalten. Andere werden durch Trocknen eines: die entsprechenden Salze und  $H_2O_2$  enthaltenden Schlammes gewonnen. Die geeignetsten Wasserstoffperoxidadditionsverbindungen sind die Perborate, z.B. die Natriumperboratmono- und -tetrahydrate. Andere brauchbare Perborate sind die Kalium- und Ammoniumperborate mit den Formeln  $2KBO_3 \cdot H_2O$  bzw.  $2NH_4BO_3 \cdot H_2O$ . Andere wertvolle Wasserstoffperoxidadditionsverbindungen sind die Carbonatperoxyhydrate, z.B.  $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ , und die Phosphatperoxyhydrate, z.B. Natriumpyrophosphatperoxyhydrat  $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ . Die geeignetste organische Wasserstoffperoxidadditionsverbindung, die den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung einverleibt werden kann, ist die Harnstoffwasserstoffperoxidadditionsverbindung der Formel  $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ , weil sie eine der wenigen freifließenden trockenen organischen Wasserstoffperoxidadditionsverbindungen ist.

Weitere, im Rahmen der Erfindung ebenfalls geeignete Bleichmittel sind Sauerstoff freisetzende Bleichmittel, wie Natrium- oder Kaliumpersulfat, beispielsweise das unter der Bezeichnung "Oxone" im Handel erhältliche gemischte Salz, sowie organische Persäuren und Peroxide, wie sie beispielsweise im GB-PS Nr. 886,188; 1,293,063 und in der britischen Patentanmeldung 5896/71 beschrieben sind.

In den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung können auch Halogenbleichmittel, beispielsweise Hypochlorite oder Hypobromite sowie diese Ionen in Lösung liefernde Verbindungen verwendet werden. Beispiele hierfür sind Natriumhypochlorit selbst, chloriertes Trinatriumphos-

409807/1046

2338468

-47-

phat, sowie organische N-Chlorverbindungen, wie chlorierte Isocyanursäureverbindungen. Diese eignen sich ganz besonders für Reinigungsmittelmischungen für automatische Geschirrspülmaschinen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%.

Die fertigen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung können geringe Mengen von Materialien enthalten, die das Produkt in höherem Maße attraktiv machen. Im Folgenden sind einige Beispiele hierfür angegeben: ein Anti-trübungsmittel, wie Benzotriazol oder Äthylenthioharnstoff, kann in Mengen bis zu 2 Gew.-% zugegeben werden; Fluoreszenzstoffe, Parfums und Farbstoffe sind zwar nicht wesentlich, können aber in geringen Mengen zugesetzt werden. Ein alkalisches Material, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydroxid, kann in geringen Mengen als ergänzendes pH-Wert-Einstellungsmittel zugegeben werden. Als geeignete Zusätze können auch folgende erwähnt werden: Bakteriostatika, Bakterizide, Korrosionsinhibitoren, wie lösliche Alkalisilikate (vorzugsweise Natriumsilikate mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 : 1 bis 2,8 : 1), sowie Textilweichmacher.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen können durch einfaches Trockenmischen der verschiedenen Bestandteile leicht hergestellt werden.

Durch die vorliegende Erfindung werden Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zur Verfügung gestellt, die ein unerwartet verbessertes Schaumverhalten zeigen. Es wurde ein Weg gefunden, der es dem Fachmann erlaubt, Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zu formulieren, die ein vermindertes oder gebremstes Schaumverhalten zeigen oder überhaupt nicht schäumen. Solche Reinigungsmittelmischungen werden besonders für die Anwendung in automatischen Geschirrspülmaschinen benötigt und umfassen einen Silikon-Schaumregler, der vor einer Berührung mit der Hauptkomponente der gesamten Mischung, d.i. die oberflächenaktive Detergenkomponente, geschützt bzw. von dieser isoliert ist. Gemäß einer bevorzugten Aus-

409807/1046



führungsform sieht die Erfindung Waschmittelmischungen für hohe oder geringere Leistung vor, die ein bei niedrigeren Temperaturen (Handwäsche) oder höheren Temperaturen (Maschinwäsche)annehmbares Gesamt-Schaumprofil aufweisen. Diese zuletzt genannte bevorzugte Ausführungsform sieht ein in Verbindung mit wenigstens einem zusätzlichen wesentlichen Element verwendetes Silikon vor, die gemeinsam vor einem abbauenden oder zerstörenden Einfluß einer oberflächenaktiven Deterfenskomponente geschützt sind.

BAD ORIGINAL

409807/1046

2338468

P a t e n t a n s p r ü c h e :

- 49 -

① Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit geregelter Schaumverhalten, enthaltend

- (1) eine schaumunterdrückende Menge einer stabilen Schaumregelungskomponente, die zur Verwendung in einer Wasch- und Reinigungsmittelmischung besonders angepaßt ist und ein Silikon-Schaumregelungsmittel enthält, das in einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, im wesentlichen nicht oberflächenaktiven und für ein Detergens undurchdringbaren Träger lösbar einverleibt ist, und
- (2) eine anionische, nichtionische, zwitterionische, ampholytische oder kationische Detergenswirkstoffkomponente.

2. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schaumregelungsmittel eine Polydimethylsiloxanflüssigkeit enthält.

3. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schaumregelungsmittel ein Gemisch aus einem Silikon und Kieselsäure enthält.

4. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine hydrophobe Kieselsäure enthält.

5. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als hydrophobe Kieselsäure silanierte Kieselsäure enthält.

409807/1046

- 49 -

6. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silikon eine Polydimethylsiloxanflüssigkeit enthält.

7. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schaumregelungsmittel ein auf und in einem Feststoff adsorbiertes Silikon enthält.

8. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Feststoff Natriumcarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikate, Ton, Stärke, Kieselgur oder Fullererde enthält.

9. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schaumregelungsmittel ein Gemisch aus Silikonflüssigkeit, Silikonharz und Kieselsäure enthält.

10. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch

(a) etwa 10 bis etwa 100 Gew.-Teile einer Polydimethylsiloxanflüssigkeit mit einer Viskosität im Bereich von 20 bis 1500 cSt bei 25°C;

(b) 5 bis 50 Gew.-Teile eines Siloxanharzes aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -Einheiten und  $\text{SiO}_2$ -Einheiten, wobei das Verhältnis der  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -Einheiten zu den  $\text{SiO}_2$ -Einheiten im Bereich von 0,6 : 1 bis 1,2 : 1 liegt; und

(c) 1 bis 10 Gew.-Teile eines Siliziumdioxidaerogels

enthält.

11. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Gemisch in <sup>an</sup> einem wasserlöslichen Feststoff adsorbierter Form enthält.

12. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Träger Gelatine, Agar, Gummi arabicum, Alpengel, TAE<sub>25</sub> oder Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 10.000 enthält.

13. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine zusätzlich mit Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Natriumcarboxymethylcellulose, granulierter Stärke, Ton, Natriumcitrat, Natriumacetat oder Natriumsulfat überzogene Schaumregelungskomponente enthält.

14. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Schaumregelungskomponente in einer Menge enthält, die eine Konzentration des Schaumregelungsmittels von etwa 0,01 bis etwa 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, ergibt.

15. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Detergenskomponente in einer Menge von etwa 5 bis etwa 95 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthält.

16. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergensverbindung ein wasserlösliches Salz von organischen Schwefelsäurereaktionsprodukten, die in ihrer Molekularstruktur einen etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest und einen Sulfonsäure- oder Schwefelsäureesterrest tragen, enthält.

17. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergensverbindung eine wasserlösliche Seife enthält.

18. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergensverbindung Natrium-n-C<sub>10-18</sub>-alkylbenzolsulfonat; Triäthanolamin-C<sub>10-18</sub>-

409807/1046

alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; das Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes aus einem Talgalkohol mit etwa 3 bis etwa 10 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Kokosnußfettalkohols mit etwa 6 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Talgfettalkohols mit etwa 11 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid; wasserlösliche Natrium- und Kaliumsalze von höheren Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische enthält.

19. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergensverbindung ein Gemisch von Alkyläthersulfaten enthält, das etwa 0,05 bis 5 Gew.-% eines Gemisches von C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, etwa 55 bis 70 Gew.-% eines Gemisches von C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, etwa 25 bis 40 Gew.-% eines Gemisches von C<sub>16-17</sub>-Verbindungen und etwa 0,1 bis 5 Gew.-% eines Gemisches von C<sub>18-19</sub>-Verbindungen enthält und wobei etwa 15 bis 25 Gew.-% des Gemisches der Verbindungen einen Äthoxylierungsgrad von Null, etwa 50 bis 65 Gew.-% des Gemisches von Verbindungen einen Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 12 bis 22 Gew.-% des Gemisches von Verbindungen einen Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8, und etwa 0,5 bis 10 Gew.-% des Gemisches von Verbindungen einen Äthoxylierungsgrad von mehr als 8 aufweisen.

20. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich etwa 5 bis etwa 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Detergens-Gerüststoffes enthält.

21. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzlichen Gerüststoff Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat enthält.

409807/1046

22. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzlichen Gerüststoff einen phosphorfreien Gerüststoff enthält.

23. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergens-Gerüststoff ein wasserlösliches anorganisches Carbonat-, Bicarbonat- oder Silikatsalz enthält.

24. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergens-Gerüststoff ein wasserlösliches organisches Polyacetat, Carboxylat, Polycarboxylat oder Polyhydroxysulfonat enthält.

25. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Detergens-Gerüststoff Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat, Natriumcitrat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellithat, Natriumnitrilotriacetat, Natriumäthylendiamintetraacetat, Natriumpolymaleat, Natriumpolyitaconat, Natriumpolymesaconat, Natriumpolyfumarat, Natriumpolyaconitat, Natriumpolycitraconat, Natriumpolymethylenmalonat, Natriumcarboxymethylmalonat, Natriumcarboxymethyloxysuccinat, Natrium-cis-cyclohexanhexacarboxylat, Natrium-cis-cyclopentantetracarboxylat oder Natriumphloroglucintrisulfonat enthält.

26. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente etwa 0,1 bis etwa 3 Gew.-% Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 8000 enthält.

ORIGINAL INSPECTED

./.

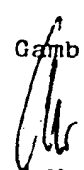
409807/1046

- 54 -

2338468

27. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 26,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 1,5 Gew.-% Poly-  
äthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 6000 enthält.

Für: The Procter & Gamble Company

  
(Dr. H. J. Wolff)  
Rechtsanwalt

ORIGINAL INSPECTED

409807/1046

- 54 -

